

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-205494

(43)Date of publication of application : 11.09.1986

---

(51)Int.Cl. C12P 19/14  
C07H 1/08  
C08B 30/18

---

(21)Application number : 60-046661

(71)Applicant : SANMATSU KOGYO KK

(22)Date of filing : 11.03.1985

(72)Inventor : YOSHIDA TSUKASA  
ISHIGE YOSHIO  
MATSUDAIRA MASAKI  
TAKAHASHI TADASHI

---

### (54) PRODUCTION OF BRANCHED DEXTRIN AND STRAIGHT-CHAIN OLIGOSACCHARIDE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: A saccharified liquid containing a branched dextrin and a straight- chain oligosaccharide produced by the reaction of starch with  $\alpha$ -amylase is passed through a gel-filtration agent to separate the branched dextrin from the straight-chain oligosaccharide.

CONSTITUTION: A saccharified liquid containing a branched dextrin having  $\alpha$ -1, 6 bond and a straight-chain oligosaccharide composed solely of  $\alpha$ -1, 4 bond is produced by the reaction of starch with  $\alpha$ -amylase. The saccharified liquid is fractionated with a gel filtration agent at a desired decomposition stage corresponding to the desired physical property. The gel-filtration agent is e.g. an ion exchange resin (practically having a crosslinking degree of 4W8).

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭61-205494

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)9月11日  
C 12 P 19/14 Z-8515-4B  
C 07 H 1/08 7330-4C  
C 08 B 30/18 7133-4C 審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 分枝デキストリン類及び直鎖オリゴ糖類の製造方法

⑯ 特 願 昭60-46661

⑰ 出 願 昭60(1985)3月11日

⑱ 発 明 者 吉 田 司 四街道市下志津新田2522-10  
⑱ 発 明 者 石 毛 義 勇 四街道市鹿渡1150-146  
⑱ 発 明 者 松 平 昌 樹 千葉市川井町119-5  
⑱ 発 明 者 高 橋 是 千葉市貝塚町1207-29  
⑲ 出 願 人 参松工業株式会社 東京都千代田区岩本町3丁目11番10号  
⑳ 代 理 人 弁理士 宮田 広豊

明 細 書

1. 発明の名称

分枝デキストリン類及び直鎖オリゴ糖類の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 澱粉に $\alpha$ -アミラーゼを作用させて主として分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類とから成る糖化液を生成させ、ついで得られる糖化液をゲル型濾過剤に接触させることによつて該糖化液中の分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類を選択分別することを特徴とする分枝デキストリン類及び直鎖オリゴ糖類の製造方法。

(2)  $\alpha$ -アミラーゼによる澱粉の分解率DEを10～35の範囲とする特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(3) ゲル型濾過剤としてイオン交換樹脂の架橋度を4～8の範囲としたものを用いる特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(4) 分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類の選択分別を擬似移動床方式により行なう特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(5) 擬似移動床方式による分別に当つて分別流量比を分枝デキストリン含量に対応して決定する特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、澱粉から分枝デキストリン類及び直鎖オリゴ糖類を選択分別してそれぞれを製造する方法に関する。

従来の技術的背景

先に、本発明者らは、液化澱粉に $\beta$ -アミラーゼを作用させて主としてマルトースと $\beta$ -リミットデキストリンから成る糖化液を生成させ、該糖化液をOH型アニオン交換樹脂に接触させることによつて高純度のマルトースと $\beta$ -リミットデキストリンを分別して製造する方法(特許第1,033,249

号)を確立した。

マルトースはD-グルコース 2分子が $\alpha$ -1,4結合した二糖類であつて、蔗糖及びグルコースと比較して低甘味であるため、食品加工面では現在減甘素材として広く利用されている。また一方、 $\beta$ -リミットデキストリンは分岐構造をもつ巨大分子であつて分枝デキストリンと称せられるものであるが、その分子構造に起因した性質として巨大分子であるにもかかわらず水に易溶であり、粘性が大きくしかも安定しており老化することがない。したがつて、食品加工面では弾性を賦与し、保水性が良好であるなど食品素材として大きく注目を浴びている。

しかしながら、最近の市場動向としては、マルトースよりさらに低甘味が要求されており、また分枝デキストリンについては $\beta$ -リミットデキストリンよりさらに低分子化したものへの物性に期待が寄せられている。

トースより重合度の高い直鎖オリゴ糖類と $\beta$ -リミットデキストリンよりさらに低分子化した分枝デキストリン類から成る澱粉糖化液からそれぞれを選択分別し得る方法を提供することができれば該市場要求に対応することが可能となり、したがつて食品への応用範囲が飛躍的に拡大するものと見地に立つて検討を進めた結果、本発明をなすに至つた。

而して、前記特許においては、澱粉の $\beta$ -アミラーゼによるマルトースと巨大分子の $\beta$ -リミットデキストリンの糖化液からOH型アニオン交換樹脂に対するマルトースの吸着性を利用して効果的に双方を分離し得たのであるが、澱粉の $\alpha$ -アミラーゼによつて低分子化した分枝デキストリンと直鎖オリゴ糖類との糖化液については、OH型アニオン交換樹脂に対してもはや吸着性に差がなくなり、OH型アニオン交換樹脂によつては効果的に分別することが不可能である事がわかつた。すなわ

澱粉は、D-グルコースが $\alpha$ -1,4結合で重合した直鎖構造のアミロースと、主体が $\alpha$ -1,4結合で重合し、各所で $\alpha$ -1,6結合でもつて枝分かれをした樹枝状構造をもつアミロペクチンから構成されている。このような構造をもつ澱粉の液化液に $\beta$ -アミラーゼを作用させれば、直鎖構造のアミロースと樹枝状構造のアミロペクチンの外側の枝のみが攻撃を受け、内部構造が破壊されないため前記特許のように、マルトースと巨大分子の分枝デキストリンが得られるが、しかし澱粉に $\alpha$ -アミラーゼを作用させれば、アミロースのみならずアミロペクチンの内部構造の $\alpha$ -1,4結合が任意に切断され、 $\alpha$ -1,6結合は攻撃されないため、マルトースより重合度の高いいわゆる直鎖オリゴ糖類と $\beta$ -リミットデキストリンより低分子化した分枝デキストリン類の糖化液が得られることになる。

本発明者はらは、この点に着眼して上述した市場要求を同時に満足させるためには、つまりマル

ち、上記分枝デキストリンと直鎖オリゴ糖類とから成る糖化液からそれぞれを分別することが問題となる。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、 $\alpha$ -アミラーゼによる澱粉分解物(糖化液)から分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類との分別法について鋭意研究した結果、これら澱粉分解物が分岐構造を有しているか、直鎖構造であるかの構造の違いによつてゲル透過剤に対する内部浸入あるいは表面でのすべり速度に差異ができる事を発見し、その差異を利用する事によつて分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類の糖化液からそれぞれの成分に効果的に分別することに成功した。したがつて、本発明は、澱粉に $\alpha$ -アミラーゼを作用させて得られる主として分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類とから成る糖化液から、それらを有効に選択分別し得る方法を提供することを目的とする。

以下本発明について詳しく説明する。

#### 発明の構成

本発明の特徴は、澱粉に $\alpha$ -アミラーゼを作用させて主として分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類とから成る糖化液を生成させ、ついで得られる糖化液をゲル型濾過剤に接触させることによつて該糖化液中の分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類を選択分別することにある。

本発明においては、澱粉に $\alpha$ -アミラーゼを作用させて分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類とから成る糖化液を調製するのであるが、この際澱粉は $\alpha$ -アミラーゼによつて澱粉を構成するアミロースとアミロペクチンの $\alpha$ -1,4結合のみが任意に攻撃を受けて $\alpha$ -1,6結合を含むいわゆる分枝デキストリンと $\alpha$ -1,4結合のみからなる直鎖オリゴ糖類から成る糖化液が得られる。

$\alpha$ -アミラーゼによる分解が進行するにつれて、それぞれの成分は更に低分子化されるが、 $\alpha$ -ア

ミラーゼによる限界分解においては、 $\alpha$ -リミットデキストリンと称される重合度 5~10 の分枝デキストリンと $\alpha$ -1,4結合のみからなる主として重合度 2~6 の直鎖オリゴ糖類からなる糖化液が得られる。

#### 問題点を解決するための手段

本発明においては、目的とする物性に対応して各分解段階の糖化液を、ゲル濾過剤として例えばイオン交換樹脂を充填したカラムに上部から流下させ、引き続き水などに置き換えるなどして、イオン交換樹脂に接触させれば糖化液中の分枝デキストリンと直鎖オリゴ糖の流れに差が生じて、流出液の初流に分枝デキストリンが検出され、その後、直鎖オリゴ糖類の流出区分が得られる。

本発明において、分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類から成る糖化液を調製するには、まず $\alpha$ -アミラーゼによる澱粉の糖化を行なう。

澱粉原料としては、一般の澱粉糖製造の原料と

なれば、実質的に45℃~110℃の温度範囲、又 pH は 4.5~7.0 の酵素の作用範囲が本発明の実施可能範囲となる。

分解程度の制御は、添加する酵素量、作用温度、作用時間によつて行なわれるが、反応途次で目的の分解点で加熱或いは酸を添加するなどして酵素を失活させることにより糖化反応を停止することができる。

上述のようにして得られる糖化液中の分枝デキストリンの含量は、澱粉の種類及び分解程度によつて異なるが、一般に固形分中の約25~50%の範囲にあり、残余が直鎖オリゴ糖となる。

次に上述のようにして得られた糖化液を、通常濾過して原料に含まれる糖質以外の夾雑物を除去し、必要とあればこの段階で脱色精製し、又濃縮するなどして次工程の分別に有効と思われる前処理を糖化液に施すことも本発明の範囲に包含されるものであることを理解すべきである。

なるコーンスターチ、ばれいしょ澱粉、甘薯澱粉、タピオカ澱粉及びそれらの $\alpha$ 化澱粉、餅澱粉など広範囲のものが使用可能である。

澱粉の糖化には、加熱を伴う機械液化法による液化に引き続き $\alpha$ -アミラーゼを作用させるか、または澱粉乳に $\alpha$ -アミラーゼを添加して直接加熱して直接糖化を進める方法があり、又目的によつては $\beta$ -アミラーゼを共存させて糖化を進める事もできる。

一般に上記糖化段階における澱粉の分解程度は、目的とする製品の粘度及び甘味度などの物性に応じて決定されるものであるが、その後の分別処理の難易度を考慮してDE10~35の範囲が適当である。

$\alpha$ -アミラーゼによる澱粉の糖化温度は $\alpha$ -アミラーゼの耐熱温度を上限として行なわれるが、高温液化後、温度を下げて糖化を進めることも可能であり、又 $\beta$ -アミラーゼを共存させて糖化反応を進める場合もあり得ることなどを考慮に入れ

本発明において、糖化液中の分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類の分別に使用されるゲル濾過剤としては、一般に使用されているデキストラン、寒天、澱粉などを母体としたものやポリスチレンを母体としたイオン交換樹脂などがあり、イオン交換樹脂については特に架橋度 4~8 の範囲のものが実用的である。

又粒径としては40~80メツシユの範囲にあつて均一であることが、圧損の関係から必要であり、またイオン交換樹脂は塩型で使用する。

本発明において、糖化液をゲル濾過剤に接触させるには、カラムに充填したゲル濾過剤の固定層に糖化液を下降または上昇させて通液する動的な処理方法によつて達成され、固定層は各種ゲル濾過剤の混合系で形成することも可能である。

本発明によつて工業的生産を行なうには、ゲル濾過剤を充填したカラムを多段に連結した擬似移動床方式による連続通液が好適である。擬似移動

床の段数は 4~6 段を採用し、各段には糖化原液及び水の注入口と分枝デキストリン及び直鎖オリゴ糖の排出口が設けられ、又全段にわたつて液移動を行なう循環系路が設けられている。

全段にわたつて糖化液を通液後、分離パターンに対応した各段について流量制御による糖化液の出入が行なわれるが、糖化液中の分枝デキストリンと直鎖オリゴ糖の組成比に応じて排出の流量を配分すればほぼ完全に分枝デキストリン類と直鎖オリゴ糖類とに選択分別することができることも本発明の特長である。

本発明で用いる糖化原液の濃度は、可及的に高いほうが経済的に好ましいが、カラム中の圧損を考慮して40%程度とすることが現実的であり、またカラム中の圧損は通液温度とも関係し、又カラム中の発酵を防止するという意味で約60℃とするのが良い。溶出用水としては、一般に使用する水又は蒸留水、あるいは純度の高いイオン交換水を

用い、用水温度は通液温度と同温にして用いる。

本発明によつて分別された分枝デキストリン類は、通常の方法によつて精製濃縮して製品とするか、あるいは噴霧乾燥して製品とし、又直鎖オリゴ糖類も同様にして濃縮して製品とするか噴霧乾燥して製品とすることができる。

以下に実施例を示して本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例 1

水分13.5%のコーンスターチを水に懸濁して20°ボーメとなし、pH 6.2に調整後、対澱粉 0.1%の $\alpha$ -アミラーゼ（商品名ターマミル ノボインダストリー社製）を添加して 105℃に10分間加熱処理して得た澱粉液化液を65℃に冷却し、更に $\alpha$ -アミラーゼを 0.1%添加して 4時間保持して糖化を進めた。

酸添加による反応停止後の DE は22.7であつた。次いで、得られた糖化液について活性炭およびイ

オン交換樹脂による通常の脱色精製を行ない40%の濃度になるまで濃縮した。

該糖化液の糖組成は、グルコース 2%、マルトース 5%、マルトトリオース15%、マルトテトラオース 6%、マルトペンタオース12%、マルトヘキサオース20%、分枝デキストリン40%であつた。

一方直径と高さの比が 1:2 の 1リットル容量カラム 4 基から構成された擬似移動床方式装置の各カラムにゲル型強酸性カチオン交換樹脂を充填した。

該イオン交換樹脂は架橋度が 4であり60メツシユの粒径をもち、ナトリウム型として用いた。

各カラムの内部上面には分散管が設けられ、定量ポンプを経由して糖化原液および水の注入口と分枝デキストリンおよび直鎖オリゴ糖の分画液の排出口が接続されており、又各液の出入口には電磁弁が設けられてタイマーによる開閉の制御が行なわれ、定量ポンプを経由して全段の液移動を行

なう循環系路が設けられている。

本装置を用いた分別操作の通液条件は次のとおりであつた。

今仮に液の流れの方向に向かつて各カラムに番号を付し、№1、№2、№3、№4、とした場合№1のカラムに40%分枝デキストリンを含む40%濃度の糖化原液 100ミリリットル、№3のカラムに水 150ミリリットルを正確に10分間にわたつて同時に通液し、その間№2と№4のカラムからは糖化原液の成分比に従つて流量制御比を4:6として糖液の排出を行なつた。分枝デキストリン液については№2から排出され、直鎖オリゴ糖液については№4のカラムから排出された。

ついで、正確に30分間にわたつて循環経路によつて630ミリリットルの液移動を行ない、各カラム内の分離パターンを1ステップ前進させた後、前回と同様に液の出入を1ステップ前進した各カラムの位置で操作し、引き続き循環操作を行なう

1%の $\alpha$ -アミラーゼを添加し、65℃で10時間糖化した。

糖化後のDEは34.5を示し、糖組成はグルコース7%、マルトース12%、マルトトリオース21%、マルトテトラオース8%、マルトペンタオース27%、分枝デキストリン25%、であつた。

次いで糖液の分別に当つては実施例1と同様に操作した。

糖化原液中の分枝デキストリン含量は25%であつたので、糖液の組成比に従い、糖液の排出比を25:75になるように制御した以外は実施例1と同様であつた。

分別した集液については精製濃縮してシラップとし、分枝デキストリンは噴霧乾燥した。

分析の結果分画分枝デキストリンの糖組成は分枝デキストリン85%、マルトペンタオース10%、マルトトリオース3%、マルトース2%であつた。

一方直鎖オリゴ糖の糖組成はグルコース9%、

などの繰り返しを連続して行なつた。

通液温度および用水温度は60℃に保ち、分別集液については、それぞれを精製し、濃縮してシラップとなし、又一部は噴霧乾燥した。

分析の結果、分画分枝デキストリンの糖組成は分枝デキストリン89%、マルトヘキサオース3%、マルトペンタオース2%、マルトテトラオース1%、マルトトリオース2%、マルトース2%であつた。

分枝デキストリンの平均分子量は浸透法により250,000であつた。

一方、直鎖オリゴ糖の糖組成は、グルコース3%、マルトース7%、マルトトリオース25%、マルトテトラオース10%、マルトペンタオース20%、マルトヘキサオース33%、分枝デキストリン2%、であつた。

#### 実施例2

実施例1と同様にして得た澱粉糖化液に對澱粉

マルトース15%、マルトトリオース27%、マルトテトラオース11%、マルトペンタオース33%、分枝デキストリン5%、であつた。

分子デキストリンの平均分子量は浸透圧法により2,500であつた。

出願人 参松工業株式会社

代理人 宮田 広 豊

手続補正書

昭和60年11月15日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示 昭和60年特許願第46661号

2. 発明の名称 分枝デキストリン類及び直鎖オリゴ糖類  
の製造方法

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人

名 称 参松工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区東新橋2丁目7番7号新橋国際ビル

郵便番号105 電話 433-7858~9

氏 名 (7027) 弁理士 官 田 広 豊

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明 細 書

8. 補正の内容

明細書を下記のとおり補正する。

(1) 第16頁第10行~第11行に「分枝デキストリンの-----250,000であつた。」とあるを「分枝デキストリン部分の平均分子量はG. P. C. 法による測定で25,000であつた。」と補正する。

(2) 第18頁第4行~第5行に「分子デキストリンの-----2,500であつた。」とあるを「分枝デキストリン部分の平均分子量はG. P. C. 法による測定で10,000であつた。」と補正する。

